

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift  
(10) DE 42 35 975 A 1

(51) Int. Cl. 5:

C 07 C 25/24

C 07 C 22/08

C 07 C 23/20

C 07 C 13/32

C 07 C 43/225

C 09 K 19/32

G 02 F 1/13

G 09 F 9/35

(71) Anmelder:

Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:

Poetsch, Eike, Dr., 6109 Mühlthal, DE; Finkenzeller, Ulrich, Dr., 6831 Plankstadt, DE; Binder, Werner, 6110 Dieburg, DE

(54) MethylenSpiroalkan-Derivate

(57) Die Erfindung betrifft MethylenSpiroalkan-Derivate der Formel I



worin  
X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander H, F, Cl, CF<sub>3</sub> oder Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen,  
W CH<sub>2</sub> oder CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>,  
MG eine mesogene Gruppe, und  
m 1, 2 oder 3  
bedeuten, sowie deren Verwendung als Komponente flüssigkristalliner Medien für elektrooptische Anzeigen.

DE 42 35 975 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 03.94 408 017/279

26/64

DE 42 35 975 A 1



5

worin

 $r$  und  $s$  jeweils 0, 1, 2 oder 3 bedeuten, $Z^1$  und  $Z^2$  jeweils unabhängig voneinander  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CH_2O-$ ,  $-OCH_2-$ ,  $-CH_2CH_2-$ , $-C=C-$  oder eine Einfachbindung, $R^1$  eine Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl oder Alkenyloxygruppe mit 1 bis 16 C-Atomen und

10

 $n$  0, 1, oder 4

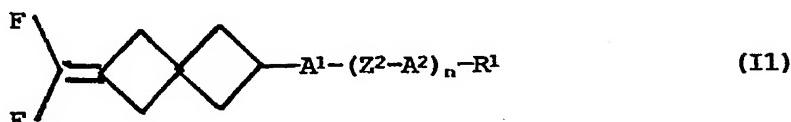
bedeuten.

b) Derivate, worin  $W$   $CH_2$  ist.

15

c) Derivate, worin  $X^1$  und  $X^2$  gleich sind und H oder F bedeuten.

d) Derivate der Formel I1

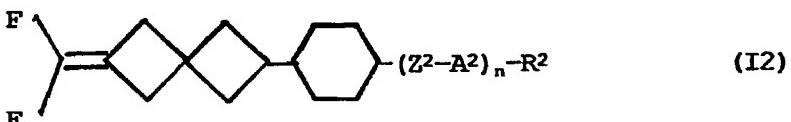


20

worin  $A^1$  und  $Z^2$  die angegebene Bedeutung besitzen.

25

e) Derivate nach Anspruch 5 der Formel I2,



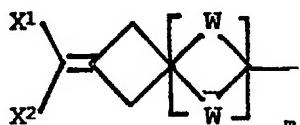
30

worin  $R^2$ ,  $Z^2$ ,  $A^2$  und  $n$  die angegebene Bedeutung besitzen.

35

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Medien. Gegenstand der Erfindung sind ferner flüssigkristalline Medien mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung, welche eine Gruppe der Formel

40



45

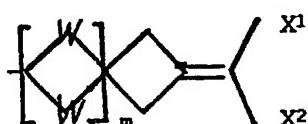
worin  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $W$  und  $m$  die angegebene Bedeutung besitzen, aufweist, vorzugsweise einer Verbindung der Formel I. Sowie Flüssigkristallanzeigeelemente, insbesondere elektrooptische Anzeigeelemente, die derartige Medien enthalten, insbesondere Matrix-Flüssigkristallanzeigen.

50

Der Begriff mesogen Gruppe ist dem Fachmann geläufig (z. B. H. Kelker, H. Hatz, Handbook of Liquid Crystals) und steht für einen sogenannten "rod-like"-Rest bestehend aus Ringgliedern, ggf. Brückengliedern und Flügelgruppen.

Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden  $Cbu = -CX^1X^2$  einen Rest der Formel

55



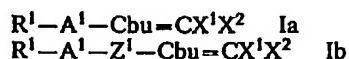
60

Cyc einen 1,4-Cyclohexylenrest, Che einen 1,4-Cyclohexylenrest, Dio einen 1,3-Dioxan-2,5-diylyrest, Dit einen 1,3-Dithian-2,5-diylyrest, Phe einen 1,4-Phenylenrest, PheF einen ein- oder zweifach durch Fluor substituierten 1,4-Phenylenrest, Pyd einen Pyridin-2,5-diylyrest, Pyr einen Pyrimidin-2,5-diylyrest und Bi einen Bicyclo(2.2.2)-octylenrest, wobei Cyc und/oder Phe unsubstituiert oder ein- oder zweifach durch F oder CN substituiert sein können.

65

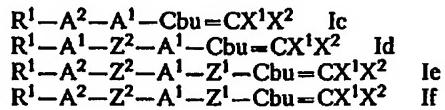
Die Verbindungen der Formel I umfassen dementsprechend Verbindungen mit zwei Ringen der Teilformeln

Ia bis Ib:

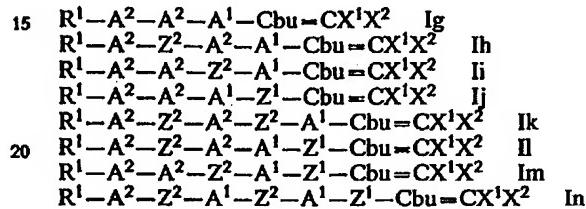


5

Verbindungen mit drei Ringen der Teilformeln Ic bis If:

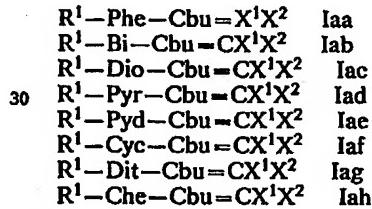


sowie Verbindungen mit vier Ringen der Teilformeln Ig bis In:



Darunter sind besonders diejenigen der Teilformeln Ia, Ib, Ic, Id, Ie, If, Ig, Ih und Il bevorzugt.

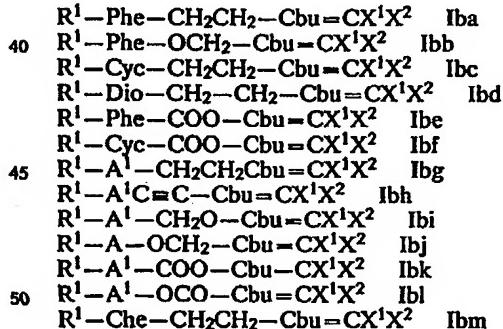
25 Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ia umfassen diejenigen der Teilformeln Iaa bis Iah:



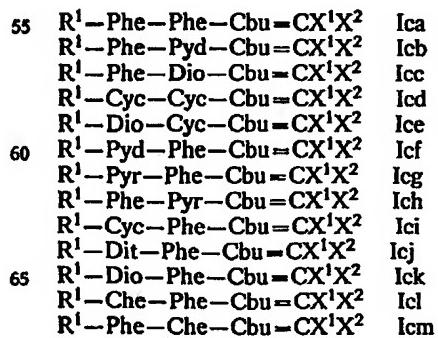
35

Darunter sind diejenigen der Formeln Iaa, Iab, Iac, Iad, Iaf und Iag besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ib umfassen diejenigen der Teilformeln Iba bis Ibm:



Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ic umfassen diejenigen der Teilformeln Ica bis Icm:



# DE 42 35 975 A1

Darunter sind diejenigen der Formeln Ica, Icc, lcd, Ice, Ici und Icj besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Id umfassen diejenigen der Teilformeln Ida bis Idm:

$R^1\text{--Phe--}Z^1\text{--Phe--}Z^1\text{--Cbu=CX}^1X^2$	Ida	
$R^1\text{--Phe--}Z^1\text{--Bi--}Z^1\text{--Cbu=CX}^1X^2$	Idb	5
$R^1\text{--Phe--}Z^1\text{--Dio--}Z^1\text{--Cbu=CX}^1X^2$	Idc	
$R^1\text{--Cyc--}Z^1\text{Cyc--}Z^1\text{--Cbu=CX}^1X^2$	Idd	
$R^1\text{--Dio--}Z^1\text{--Cyc--}Z^1\text{--Cbu=CX}^1X^2$	Ide	
$R^1\text{--Pyd--}Z^1\text{--Phe--}Z^1\text{--Cbu=CX}^1X^2$	Idf	
$R^1\text{--Phe--}Z^1\text{--Pyd--}Z^1\text{--Cbu=CX}^1X^2$	Idg	10
$R^1\text{--Pyr--}Z^1\text{--Phe--}Z^1\text{--Cbu=CX}^1X^2$	Idh	
$R^1\text{--Phe--}Z^1\text{--Pyr--}Z^1\text{--Cbu=CX}^1X^2$	Idi	
$R^1\text{--Phe--}Z^1\text{--Cyc--}Z^1\text{--Cbu=CX}^1X^2$	Idj	
$R^1\text{--Cyc--}Z^1\text{--Phe--}Z^1\text{--Cbu=CX}^1X^2$	Idk	
$R^1\text{--Dio--}Z^1\text{--Phe--}Z^1\text{--Cbu=CX}^1X^2$	Idl	
$R^1\text{--Che--}Z^1\text{--Phe--}Z^1\text{--Cbu=CX}^1X^2$	Idm	15

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ie umfassen diejenigen der Teilformeln Iea bis Iek:

$R^1\text{--Ppyr--}Z^1\text{--Phe--Cbu=CX}^1X^2$	lea	20
$R^1\text{--Dio--}Z^1\text{--Phe--Cbu=CX}^1X^2$	leb	
$R^1\text{--Cyc--}Z^1\text{--Phe--Cbu=CX}^1X^2$	lec	
$R^1\text{--Cyc--}Z^1\text{--Dio--Cbu=CX}^1X^2$	lcd	
$R^1\text{--Phe--}Z^1\text{--Cyc--Cbu=CX}^1X^2$	lce	
$R^1\text{--Dio--}Z^1\text{--Cyc--Cbu=CX}^1X^2$	lef	25
$R^1\text{--Cyc--}Z^1\text{--Cyc--Cbu=CX}^1X^2$	leg	
$R^1\text{--Phe--}Z^1\text{--Dio--Cbu=CX}^1X^2$	leh	
$R^1\text{--Pyd--}Z^1\text{--Phe--Cbu=CX}^1X^2$	lei	
$R^1\text{--Phe--}Z^1\text{--Pyr--Cbu=CX}^1X^2$	lej	
$R^1\text{--Phe--}Z^1\text{--Che--Cbu=CX}^1X^2$	lek	30

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel If umfassen diejenigen der Teilformeln Ifa bis Ifp

$R^1\text{--Pyr--Phe--}Z^1\text{--Cbu=CX}^1X^2$	Ifa	
$R^1\text{--Pyr--Phe--OCH}_2\text{--Cbu=CX}^1X^2$	Ifb	
$R^1\text{--Bi--Phe--}Z^1\text{--Cbu=CX}^1X^2$	Ifc	35
$R^1\text{--Phe--Phe--}Z^1\text{--Cbu=CX}^1X^2$	Ifd	
$R^1\text{--Pyr--CyC--}Z^1\text{--Cbu=CX}^1X^2$	ife	
$R^1\text{--Cyc--Cyc--}Z^1\text{--Cbu=CX}^1X^2$	iff	
$R^1\text{--Cyc--Cyc--CH}_2\text{CH}_2\text{--Cbu=CX}^1X^2$	Ifg	
$R^1\text{--Pyd--Phe--}Z^1\text{--Cbu=CX}^1X^2$	Ifh	40
$R^1\text{--Dio--Phe--}Z^1\text{--Cbu=CX}^1X^2$	Ifi	
$R^1\text{--Dio--Cyc--}Z^1\text{--Cbu=CX}^1X^2$	Ifj	
$R^1\text{--Phe--CyC--}Z^1\text{--Cbu=CX}^1X^2$	Ifk	
$R^1\text{--Phe--Pyd--}Z^1\text{--Cbu=CX}^1X^2$	lfl	
$R^1\text{--Che--Phe--}Z^1\text{--Cbu=CX}^1X^2$	Ifm	45
$R^1\text{--Phe--Che--}Z^1\text{--Cbu=CX}^1X^2$	Ifn	
$R^1\text{--Cyc--Phe--}Z^1\text{--Cbu=CX}^1X^2$	Ifo	
$R^1\text{--Cyc--Dio--}Z^1\text{--Cbu=CX}^1X^2$	Ifp	

Die bevorzugten Verbindungen der Formeln Ig umfassen diejenigen der Formeln Iga bis Igf:

$R^1\text{--Phe--Phe--Phe--Cbu=CX}^1X^2$	Iga	
$R^1\text{--Cyc--Phe--Phe--Cbu=CX}^1X^2$	Igb	
$R^1\text{--Cyc--Cyc--Phe--Cbu=CX}^1X^2$	Igc	
$R^1\text{--Phe--Cyc--Cyc--Cbu=CX}^1X^2$	Igd	55
$R^1\text{--Cyc--Cyc--Cyc--Cbu=CX}^1X^2$	Ige	
$R^1\text{--Cyc--Phe--Phe--Cbu=CX}^1X^2$	Igf	

In den Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln sind die Reste  $X^1$  und  $X^2$  gleich oder verschieden voneinander, vorzugsweise sind sie gleich und bedeuten insbesondere beide F.

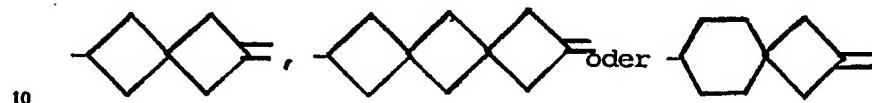
Somit bedeutet die endständige Gruppe  $\text{Cbu=CX}^1X^2$  vorzugsweise eine Gruppe der Formeln 1 bis 8:

$\text{Cbu=CF}_2$	1	
$\text{Cbu=CH}_2$	2	
$\text{Cbu=CCl}_2$	3	
$\text{Cbu=CFCl}$	4	
$\text{Cbu=CF--CF}_3$	5	65
$\text{Cbu=CClCF}_3$	6	

Cbu—CHF 7  
Cbu—CHCl 8

Der Rest Cbu = bedeutet vorzugsweise

5



R<sup>1</sup> bedeutet vorzugsweise Alkyl, ferner Alkoxy. A<sup>1</sup> oder A<sup>2</sup> bedeuten bevorzugt Phe, Cyc, Che, Pyr oder Dio. Bevorzugt enthalten die Verbindungen der Formel I nicht mehr als einen der Reste Bi, Pyd, Pyr, Dio oder Dit.

Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel I sowie aller Teilformeln, in denen A<sup>1</sup> und/oder A<sup>2</sup> ein- oder zweifach durch F oder einfach durch CN substituiertes 1,4-Phenylen bedeutet.

Insbesondere sind dies 2-Fluor-1,4-phenylen, 3-Fluor-1,4-phenylen und 2,3-Difluor-1,4-phenylen, 2,6-Difluor-1,4-phenylen, 3,5-Difluor-1,4-phenylen sowie 2-Cyan-1,4-phenylen und 3-Cyan-1,4-phenylen.

Besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formeln I, in denen A<sup>1</sup> oder A<sup>2</sup> unsubstituiertes oder ein- oder zweifach durch F substituiertes 1,4-Phenylen bedeutet.

20 Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> bedeuten bevorzugt eine Einfachbindung, —CO—O—, —O—CO— und —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—, in zweiter Linie bevorzugt —CH<sub>2</sub>O— und —OCH<sub>2</sub>—.

Falls R<sup>1</sup> einen Alkylrest oder einen Alkoxyrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 2,3,4,5,6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Methoxy, Octoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecoxy, Dodecoxy, Tridecoxy oder Tetradecoxy.

Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (=Methoxymethyl), 2-(=Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (=2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

30 Falls R<sup>1</sup> einen Alkenylrest bedeuten, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyl, Prop-1-, oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

35 Falls R<sup>1</sup> einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch —O— und eine durch —CO— ersetzt ist, so sind diese bevorzugt benachbart. Somit beeinhalten diese eine Acyloxygruppe —CO—O— oder eine Oxycarbonylgruppe O—CO—. Vorzugsweise sind diese geradkettig und haben 2 bis 6 C-Atome. Sie bedeuten demnach besonders Acetoxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetoxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetoxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 4-Acetoxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxy carbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl, 4-(Methoxycarbonyl)-butyl.

40 Falls R<sup>1</sup> einen Alkenylrest bedeutet, in dem eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch CO oder CO—O oder O—CO-ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 4 bis 13 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Acryloyloxyethyl, 2-Acryloyloxyethyl, 3-Acryloyloxypropyl, 4-Acryloyloxybutyl, 5-Acryloyloxypentyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 9-Acryloyloxynonyl, 10-Acryloyloxydecyl, Methacryloyloxyethyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 3-Methacryloyloxypropyl, 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Methacryloyloxypentyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Methacryloyloxyheptyl, 8-Methacryloyloxyoctyl, 9-Methacryloyloxynonyl.

45 Verbindungen der Formel I, die über für Polymerisationsreaktionen geeignete Flügelgruppen R<sup>1</sup> verfügen, eignen sich zur Darstellung flüssigkristalliner Polymerer.

50 Verbindungen der Formeln I mit verzweigten Flügelgruppen R<sup>1</sup> können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien.

55 Verbindungen der Formel I mit S<sub>A</sub>-Phasen eignen sich beispielsweise für thermisch adressierte Displays.

60 Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste R<sup>1</sup> sind Isopropyl, 2-Butyl (=1-Methylpropyl), Isobutyl (=2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (=3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isoproxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentenoxy, 3-Methylpentenoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylheptoxy, 1-Methylheptenoxy, 2-Oxa-3-methylbutyl, 3-Oxa-4-methylpentyl, 4-Methylhexyl, 2-Nonyl, 2-Decyl, 2-Dodecyl, 6-Methyloctoxy, 6-Methyloctaroxyloxy, 5-Methylheptoxyloxy, 2-Methylbutyryloxy, 3-Methylvaleryloxy, 4-Methylhexanoyloxy, 2-Chlorpropionyloxy, 2-Chlor-3-methylbutyryloxy, 2-Chlor-4-methylvaleryloxy, 2-Chlor-3-methylvaleryloxy, 2-Methyl-3-oxapentyl, 2-Methyl-3-oxahexyl.

65 Falls R<sup>1</sup> einen Alkylrest darstellt, in dem zwei oder mehr CH<sub>2</sub>-Gruppen durch —O— und/oder —CO—O— ersetzt sind, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er verzweigt und hat 3 bis 12 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Bis-carboxy-methyl, 2,2-Bis-carboxy-ethyl, 3,3-Biscarboxy-propyl,

4,4-Bis-carboxy-butyl, 5,5-Bis-carboxy-pentyl, 6,6-Bis-carboxy-hexyl, 7,7-Bis-carboxy-heptyl, 8,8-Biscarboxy-octyl, 9,9-Bis-carboxy-nonyl, 10,10-Bis-carboxydecyl, Bis-(methoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(methoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(methoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(methoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(methoxycarbonyl)-pentyl, 6,6-Bis-(methoxycarbonyl)-hexyl, 7,7-Bis-(methoxycarbonyl)heptyl, 8,8-Bis-(methoxycarbonyl)-octyl, Bis-(ethoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(ethoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(ethoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(ethoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(ethoxycarbonyl)-hexyl.

5

Verbindungen der Formel I, die über für Polykondensationen geeignete Flügelgruppen R<sup>1</sup> verfügen, eignen sich zur Darstellung flüssigkristalliner Polykondensate.

Formel I umfaßt sowohl die Racemate dieser Verbindungen als auch die optischen Antipoden sowie deren Gemische.

10

Vorzugsweise bedeutet R<sup>1</sup>, F, Cl, CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub> oder OCF<sub>2</sub>H, insbesondere wenn X und Y H oder Alkyl bedeuten. L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> sind vorzugsweise gleich und bedeuten F, Cl oder H, insbesondere H.

15

Unter diesen Verbindungen der Formel I sowie den Unterformeln sind diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin enthaltenden Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

15

In den Verbindungen der Formel I sind diejenigen Stereoisomeren bevorzugt, in denen die Ringe Cyc und Piperidin trans-1,4-disubstituiert sind. Diejenigen der vorstehend genannten Formeln, die eine oder mehrere Gruppen Pyd, Pyr, Dit und/oder Dio enthalten, umschließen jeweils die beiden 2,5-Stellungsisomeren.

Insbesonders bevorzugte Verbindungen der Formel I, welche eine Gruppe der Formel 1 aufweisen, sind die der Teilformeln I1a bis I1n:

20

alkyl-Cyc-Cbu=CF<sub>2</sub> I1a  
 alkyl-Phe-Cbu=CF<sub>2</sub> I1b  
 alkyl-Cyc-Cyc-Cbu=CF<sub>2</sub> I1c  
 alkyl-Cyc-Phe-Cbu=CF<sub>2</sub> I1d  
 alkyl-Cyc-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cbu=CF<sub>2</sub> I1e  
 alkyl-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cbu=CF<sub>2</sub> I1f  
 alkyl-Phe-CO-O-Cbu=CF<sub>2</sub> I1g  
 alkyl-Cyc-CO-O-Cbu=CF<sub>2</sub> I1h  
 alkyl-Cyc-Phe-C≡C-Cbu=CF<sub>2</sub> I1i  
 alkyl-Cyc-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cbu=CF<sub>2</sub> I1j  
 alkyl-Cyc-Cyc-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cbu=CF<sub>2</sub> I1k  
 alkyl-Phe-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cbu=CF<sub>2</sub> I1l  
 alkyl-Cyc-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cyc-Cbu=CF<sub>2</sub> I1m  
 alkyl-Cyc-PheF-Cbu=CF<sub>2</sub> I1n

25

30

35

Insbesondere bevorzugte Verbindungen der Formel I, welche eine Gruppe der Formel 2 aufweisen, sind diejenigen der Teilformeln I2a bis I2o:

40

alkyl-Phe-Cbu-CH<sub>2</sub>Cl I2a  
 alkyl-Cyc-Cbu-CH<sub>2</sub>Cl I2b  
 alkyl-Cyc-Phe-Cbu-CH<sub>2</sub>Cl I2c  
 alkyl-Cyc-Cyc-Cbu-CH<sub>2</sub>Cl I2d  
 alkyl-Phe-Phe-Cbu-CH<sub>2</sub>Cl I2e  
 alkyl-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cbu-CH<sub>2</sub>Cl I2f  
 alkyl-Cyc-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cbu-CH<sub>2</sub>Cl I2g  
 alkyl-CycCO-O-Cbu-CH<sub>2</sub>Cl I2h  
 alkyl-PheCO-O-Cbu-CH<sub>2</sub>Cl I2i  
 alkyl-Cyc-Phe-C≡C-Cbu-CH<sub>2</sub>Cl I2j  
 alkyl-Cyc-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cbu-CH<sub>2</sub>Cl I2k  
 alkyl-Cyc-Cyc-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cbu-CH<sub>2</sub>Cl I2l  
 alkyl-Phe-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cbu-CH<sub>2</sub>Cl I2m  
 alkyl-Cyc-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cyc-Cbu-CH<sub>2</sub>Cl I2n  
 alkyl-Cyc-PheF-Cbu-CH<sub>2</sub>Cl I2o

45

50

55

Insbesondere bevorzugte Verbindungen der Formel I, welche eine Gruppe der Formel 3 enthalten, sind diejenigen der Teilformeln I3a bis I3o:

alkyl-PheF-Cbu-CCl<sub>2</sub> I3a  
 alkyl-Cyc-Cbu-CCl<sub>2</sub> I3b  
 alkyl-Cyc-Phe-Cbu-CCl<sub>2</sub> I3c  
 alkyl-Cyc-Cyc-Cbu-CCl<sub>2</sub> I3d  
 alkyl-Phe-Phe-Cbu-CCl<sub>2</sub> I3e  
 alkyl-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cbu-CCl<sub>2</sub> I3f  
 alkyl-Cyc-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cbu-CCl<sub>2</sub> I3g  
 alkyl-Cyc-CO-O-Cbu-CCl<sub>2</sub> I3h  
 alkyl-Phe-CO-O-Cbu-CCl<sub>2</sub> I3i  
 alkyl-Cyc-PheC≡C-Cbu-CCl<sub>2</sub> I3j  
 alkyl-Cyc-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cbu-CCl<sub>2</sub> I3k

60

65

alkyl—Cyc—Cyc—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—Cbu=CCl<sub>2</sub> I3l  
 alkyl—Phe—Phe—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—Cbu=CCl<sub>2</sub> I3m  
 alkyl—Cyc—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—Cyc—Cbu=CCl<sub>2</sub> I3n  
 alkyl—Cyc—PheF—Cbu=CCl<sub>2</sub> I3o

5

Insbesondere bevorzugte Verbindungen der Formel I, welche eine Gruppe der Formel 7 aufweisen, sind diejenigen der Formeln I7a bis I7o:

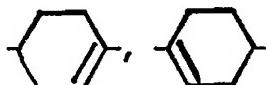
10 alkyl—Phe—Cbu=CHF<sub>2</sub> I7a  
 alkyl—Cyc—Cbu=CHF<sub>2</sub> I7b  
 alkyl—Cyc—Phe—Cbu=CHF<sub>2</sub> I7c  
 alkyl—Cyc—Cyc—Cbu=CHF<sub>2</sub> I7d  
 alkyl—Phe—Phe—Cbu=CHF<sub>2</sub> I7e  
 alkyl—Phe—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—Cbu=CHF<sub>2</sub> I7f  
 15 alkyl—Cyc—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—Cbu=CHF<sub>2</sub> I7g  
 alkyl—Cyc—CO—O—Cbu=CHF<sub>2</sub> I7h  
 alkyl—Phe—CO—O—Cbu=CHF<sub>2</sub> I7i  
 alkyl—Cyc—Phe—C=C—Cbu=CHF<sub>2</sub> I7j  
 alkyl—Cyc—Phe—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—Cbu=CHF<sub>2</sub> I7k  
 20 alkyl—Cyc—Cyc—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—Cbu=CHF<sub>2</sub> I7l  
 alkyl—Phe—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—Cbu=CHF<sub>2</sub> I7m  
 alkyl—Cyc—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—Cyc—Cbu=CHF<sub>2</sub> I7n  
 alkyl—Cyc—PheF—Cbu=CHF<sub>2</sub> I7o

25

In den voranstehenden Verbindungen der Teilformeln I1a bis I1m, I2a bis I2n, I3a bis I3n und I7a bis I7n bedeuten alkyl jeweils Alkyl bzw. Alkoxygruppen mit 1 bis 12 C-Atomen.

Die 1,4-Cyclohexenylengruppe hat vorzugsweise folgende Strukturen:

30



35

Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z. B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

40

Die Verbindungen der Formel I können aus den entsprechenden 3-substituierten Spiroalkanonen durch Kondensation mit Methan-Derivaten nach C. Burton et al, Tetrahedron Lett. 29 (24), 3003-6 (1988) bzw. J. Fried, et al, Tetrahedron Lett. 25, 4329 (1984) in Gegenwart eines Phosphins hergestellt werden (z. B. Schema 1):

45

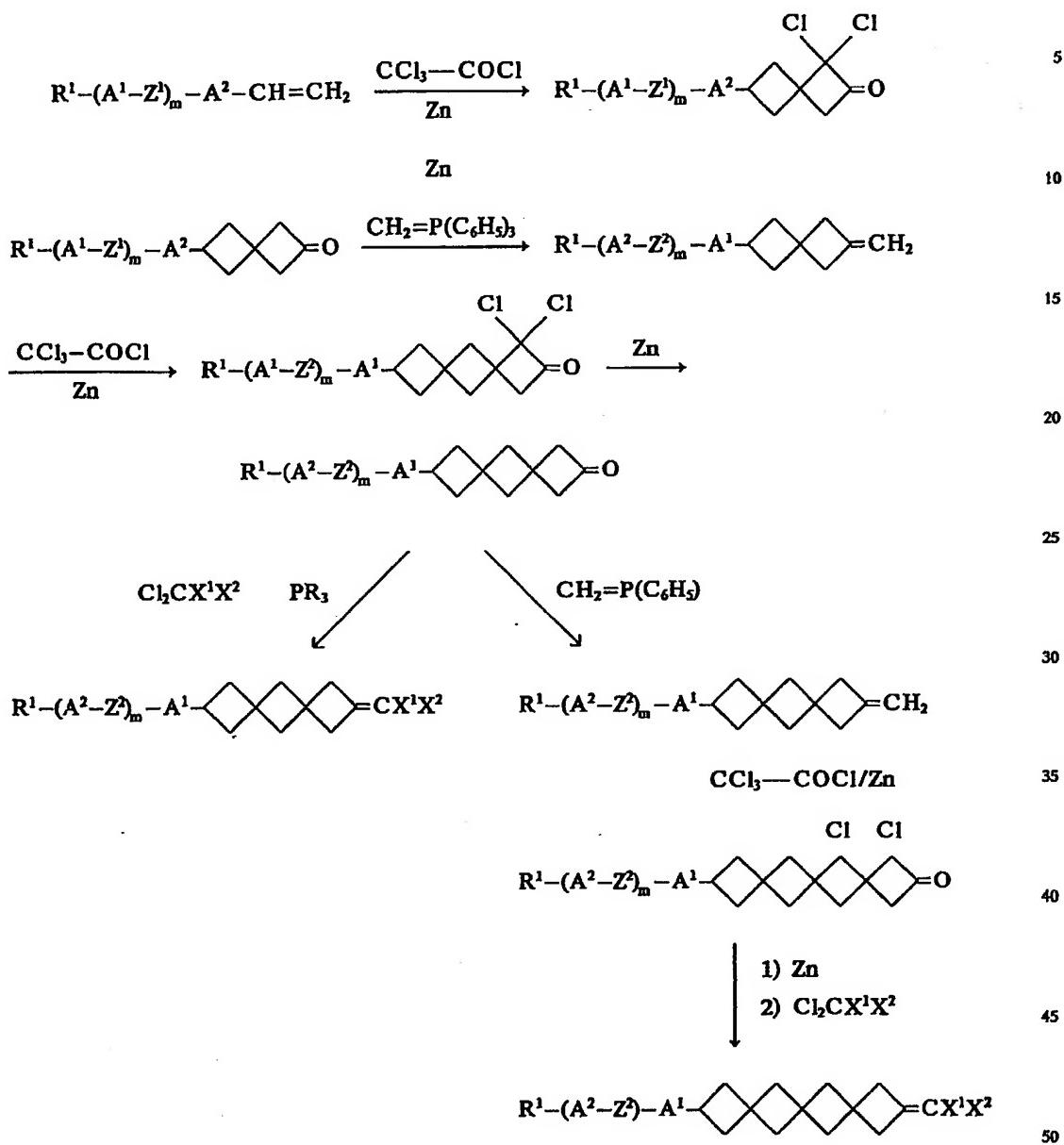
50

55

60

65

Schema 1



Weiterhin können die Verbindungen der Formel I hergestellt werden, indem man eine Verbindung, die sonst der Formel I entspricht, aber an Stelle von H-Atomen eine oder mehrere reduzierbare Gruppen und/oder C-C-Bindungen enthält, reduziert.

Als reduzierbare Gruppen kommen vorzugsweise Carbonylgruppen in Betracht, insbesondere Ketogruppen, ferner z. B. freie oder veresterte Hydroxygruppen oder aromatisch gebundene Halogenatome. Bevorzugte Ausgangsstoffe für die Reduktion entsprechen der Formel I, können aber an Stelle eines Cyclohexanringes einen Cyclohexenring oder Cyclohexanring und/oder an Stelle einer  $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Gruppe eine  $-\text{CH}=\text{CH}$ -Gruppe und/oder an Stelle einer  $-\text{CH}_2$ -Gruppe eine  $-\text{CO}$ -Gruppe und/oder an Stelle eines H-Atoms eine freie oder eine funktionell (z. B. in Form ihres p-Toluolsulfonats) abgewandelte OH-Gruppe enthalten.

Die Reduktion kann z. B. erfolgen durch katalytische Hydrierung bei Temperaturen zwischen etwa 0° und etwa 200° sowie Drucken zwischen etwa 1 und 200 bar in einem inerten Lösungsmittel, z. B. einem Alkohol wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol, einem Ether wie Tetrahydrofuran (THF) oder Dioxan, einem Ester wie Ethylacetat, einer Carbonsäure wie Essigsäure oder einem Kohlenwasserstoff wie Cyclohexan. Als Katalysatoren eignen sich zweckmäßig Edelmetalle wie Pt oder Pd, die in Form von Oxiden (z. B.  $\text{PtO}_2$ ,  $\text{PdO}$ ), auf einem Träger (z. B. Pd auf Kohle, Calciumcarbonat oder Strontiumcarbonat) oder in feinverteilter Form eingesetzt werden können.

Ketone können auch nach den Methoden von Clemmensen (mit Zink, amalgamiertem Zink oder Zinn und Salzsäure, zweckmäßig in wäßriger alkoholischer Lösung oder in heterogener Phase mit Wasser/Toluol bei Temperaturen zwischen etwa 80 und 120°) oder Wolff-Kishner (mit Hydrazin, zweckmäßig in Gegenwart von Alkali wie KOH oder NaOH in einem hochsiedenden Lösungsmittel wie Diethylenglykol oder Triethylenglykol bei Temperaturen zwischen etwa 100 und 200°) zu den entsprechenden Verbindungen der Formel I, die Alkylgruppen und/oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ -Brücken enthalten, reduziert werden.

Weiterhin sind Reduktionen mit komplexen Hydriden möglich. Beispielsweise können Arylsulfonyloxygruppen mit LiAlH<sub>4</sub> reduktiv entfernt werden, insbesondere p-Toluolsulfonyloxymethylgruppen zu Methylgruppen reduziert werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Diethylether oder THF bei Temperaturen zwischen etwa 0 und 100°. Doppelbindungen können mit NaBH<sub>4</sub> oder Tributylzinnhydrid in Methanol hydriert werden.

Verbindungen der Formel I, die ansonsten der Formel I entsprechen, aber an Stelle von 1,4-Phenylenresten 1,4-Cyclohexenylenreste besitzen, können zum Beispiel mit DDQ (Dichlordincyanobenzochinon) in einem geeigneten Lösungsmittel oxidiert werden.

Ester der Formel I können auch durch Veresterung entsprechender Carbonsäuren (oder ihrer reaktionsfähigen Derivate), insbesondere der Formel IV, mit Alkoholen bzw. Phenolen (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten), insbesondere der Formel V, oder nach der DCC-Methode (DCC = Dicyclohexylcarbodiimid) erhalten werden.

Die entsprechenden Carbonsäuren und Alkohole bzw. Phenole sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Carbonsäuren eignen sich insbesondere die Säurehalogenide, vor allem die Chloride und Bromide, ferner die Anhydride, z. B. auch gemischte Anhydride, Azide oder Ester, insbesondere Alkylester mit 1–4 C-Atomen in der Alkylgruppe.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Alkohole bzw. Phenole kommen insbesondere die entsprechenden Metall-alkoholate bzw. Phenolate, vorzugsweise eines Alkalimetalls wie Natrium oder Kalium, in Betracht.

Die Veresterung wird vorteilhaft in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt. Gut geeignet sind insbesondere Ether wie z. B. Diethylether, Di-n-butylether, THF, Dioxan oder Anisol, Ketone wie z. B. Aceton, Butanon oder Cyclohexanon, Amide wie z. B. DMF oder Phosphorsäurehexamethyltriamid, Kohlenwasserstoffe wie z. B. Benzol, Toluol oder Xylool, Halogenkohlenwasserstoffe wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff, Dichlormethan oder Tetrachlorethylen und Sulfoxide wie z. B. Dimethylsulfoxid oder Sulfolan.

Zur Herstellung von Nitrilen der Formel I können entsprechende Säureamide, z. B. solche, in denen an Stelle des Restes CN eine CONH<sub>2</sub>-Gruppe steht, dehydratisiert werden. Die Amide sind z. B. aus entsprechenden Estern oder Säurehalogeniden durch Umsetzung mit Ammoniak erhältlich. Als wasserabspaltende Mittel eignen sich beispielsweise anorganische Säurechloride wie SOCl<sub>2</sub>, PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>, POCl<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, COCl<sub>2</sub>, ferner P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, AlCl<sub>3</sub> (z. B. als Doppelverbindung mit NaCl), aromatische Sulfonsäuren und Sulfonsäurehalogenide. Man kann dabei in Gegenwart oder Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen etwa 0° und 150° arbeiten; als Lösungsmittel kommen z. B. Basen wie Pyridin oder Triethylamin, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylool oder Amide wie DMF in Betracht.

Zur Herstellung der vorstehend genannten Nitrile der Formel I kann man auch entsprechende Säurehalogenide, vorzugsweise die Chloride, mit Sulfamid umsetzen, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie z. B. Tetramethylsulfon bei Temperaturen zwischen etwa 80° und 150°, vorzugsweise bei 120°. Nach üblicher Aufarbeitung kann man direkt die Nitrile isolieren.

Ether der Formel I sind durch Veretherung entsprechender Hydroxyverbindungen, insbesondere der Formel VI bzw. VII, vorzugsweise entsprechender Phenole, erhältlich, wobei die Hydroxyverbindung zweckmäßig zunächst in ein entsprechendes Metallderivat, z. B. durch Behandeln mit NaH, NaNH<sub>2</sub>, NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in das entsprechende Alkalimetallalkoholat oder Alkalimetallphenolat übergeführt wird. Dieses kann dann mit dem entsprechenden Alkylhalogenid, -sulfonat oder Dialkylsulfat umgesetzt werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie z. B. Aceton, 1,2-Dimethoxyethan, DMF oder Dimethylsulfoxid oder auch mit einem Überschuss an wäßriger oder wäßrig-alkoholischer NaOH oder KOH bei Temperaturen zwischen etwa 20° und 100°.

Zur Herstellung von Nitrilen der Formel I können auch entsprechende Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen der Formel I mit einem Cyanid umgesetzt werden, vorzugsweise mit einem Metallcyanid wie z. B. NaCN, KCN oder Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>, z. B. in Gegenwart von Pyridin in einem inerten Lösungsmittel wie z. B. DMF oder N-Methylpyrrolidon bei Temperaturen zwischen 20° und 200°.

Verbindungen der Formel I, worin A durch mindestens ein F-Atom und/oder eine CN-Gruppe substituiert ist, können auch aus den entsprechenden Diazoniumsalzen durch Austausch der Diazoniumgruppe gegen ein Fluoratom oder gegen eine CN-Gruppe, z. B. nach den Methoden von Schiemann oder Sandmeyer, erhalten werden.

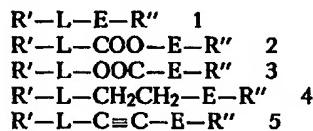
Dioxanderivate bzw. Dithianderivate der Formel I werden zweckmäßig durch Reaktion eines entsprechenden Aldehyds (oder eines seiner reaktionsfähigen Derivate) mit einem entsprechenden 1,3-Diol (oder einem seiner reaktionsfähigen Derivate) bzw. einem entsprechenden 1,3-Dithiol hergestellt, vorzugsweise in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels wie z. B. Benzol oder Toluol und/oder eines Katalysators, z. B. einer starken Säure wie Schwefelsäure, Benzol- oder p-Toluolsulfinsäure, bei Temperaturen zwischen etwa 20° und etwa 150°, vorzugsweise zwischen 80° und 120°. Als reaktionsfähige Derivate der Ausgangsstoffe eignen sich in erster Linie Acetale.

Die genannten Aldehyde und 1,3-Diole bzw. 1,3-Dithiole sowie ihre reaktionsfähigen Derivate sind zum Teil bekannt, zum Teil können sie ohne Schwierigkeiten nach Standardverfahren der Organischen Chemie aus literaturbekannten Verbindungen hergestellt werden. Beispielsweise sind die Aldehyde durch Oxydation ent-

sprechender Alkohole oder durch Reduktion von Nitrilen oder entsprechenden Carbonsäuren oder ihrer Derivate, die Diole durch Reduktion entsprechender Diester und die Dithiole durch Umsetzung entsprechender Dihalogenide mit NaSH erhältlich.

Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten vorzugsweise neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen als weitere Bestandteile 2 bis 40, insbesondere 4 bis 30 Komponenten. Ganz besonders bevorzugt enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen 7 bis 25 Komponenten. Diese weiteren Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenanilin, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexan-carbonsäure-phenyl- oder Cyclohexyl-ester, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylbenzoësäure, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexylphenylester der Benzoësäure, der Cyclohexancarbonsäure, bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexene, Cyclohexylcyclohexylcyclohexene, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenyl-cyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylphenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilebene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylengruppen in diesen Verbindungen können auch fluoriert sein.

Die wichtigsten als weitere Bestandteile erfindungsgemäßer Medien in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 charakterisieren:



In den Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen bivalenten Rest aus der aus —Phe—, —Cyc—, —Phe—Phe—, —Phe—Cyc—, —Cyc—Cyc—, —Pyr—, —Dio—, —G—Phe— und —Cyc— sowie deren Spiegelbilder gebildeten Gruppe, wobei Phe unsubstituiert oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenylen, Cyc trans-1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Cyclohexenylen, Pyr Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl, Dio 1,3-Dioxan-2,5-diyl und G 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl bedeuten.

Vorzugsweise ist einer der Reste L und E Cyc, Phe oder Pyr. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe-Cyc. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr, und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe —Phe—Phe—, —Phe—Cyc—, —Cyc—Cyc—, —G—Phe— und —G—Cyc—, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin die Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe —Phe—Cyc—, —Cyc—Cyc—, —Phe— und —G—Cyc—.

R' und R'' bedeuten in den Verbindungen der Teilformeln 1a, 2a, 3a, 4a und 5a jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R'' voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl oder Alkenyl ist. In den Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b bedeutet R'' —CN, —CF<sub>3</sub>, —OCF<sub>3</sub>, —OCHF<sub>2</sub>, F, Cl oder —NCS; R hat dabei die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a bis 5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl oder Alkenyl. Aber auch andere Varianten der vorgesehenen Substituenten in den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 sind gebräuchlich. Viele solcher Substanzen oder auch Gemische davon sind im Handel erhältlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise neben Komponenten aus der Gruppe der Verbindungen 1a, 2a, 3a, 4a und 5a (Gruppe 1) auch Komponenten aus der Gruppe der Verbindungen 1b, 2b, 3b, 4b und 5b (Gruppe 2), deren Anteile vorzugsweise wie folgt sind:

Gruppe 1: 20 bis 90%, insbesondere 30 bis 90%,  
Gruppe 2: 10 bis 80%, insbesondere 10 bis 50%,

wobei die Summe der Anteile der erfindungsgemäßen Verbindungen und der Verbindungen aus den Gruppen 1 und 2 bis zu 100% ergeben.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise 1 bis 40%, insbesondere vorzugsweise 5 bis 30% an erfindungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin bevorzugt sind Medien, enthaltend mehr als 40%, insbesondere 45 bis 90% an erfindungsgemäßen Verbindungen. Die Medien enthalten vorzugsweise drei, vier oder fünf erfindungsgemäße Verbindungen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Medien erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanziegelementen verwendet werden können.

# DE 42 35 975 A1

Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben (H. Kelker/R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980). Beispielsweise können pleochroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden.

5 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. mp. = Schmelzpunkt, cp. = Klärpunkt. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent; alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. "Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt Wasser hinzu, extrahiert mit Methylenechlorid, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Kristallisation und/oder Chromatographie.

10 Es bedeuten ferner:

K: Kristallin-fester Zustand, S: smektische Phase (der Index kennzeichnet den Phasentyp), N: nematischer Zustand, Ch: cholesterische Phase, I: isotrope Phase. Die zwischen zwei Symbolen stehende Zahl gibt die Umwandlungstemperatur in Grad Celsius an.

15	DAST	Diethylaminoschweifeltrifluorid
	DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
	DDQ	Dichlordicyanobenzochinon
	DIBALH	Diisobutylaluminiumhydrid
20	HMTAP	Hexamethyltriaminophosphin
	KOT	Kalium-tertiär-butanolat
	PCC	Pyridiniumchlorochromat
	THF	Tetrahydrofuran
	TPP	Triphenylphosphin
25	pTSOH	p-Toluolsulfonsäure

## Beispiel 1

30 Darstellung von 2-[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)phenyl]-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan

### A) 3-[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-phenyl]-1-methylenecyclobutan

Ein Gemisch aus 0,1 mol 3-[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)phenyl]-cyclobutanon (hergestellt nach DE-OS 42 06 771) und 0,3 l THF wird bei 0°C mit 0,1 mol einer Lösung von Triphenylphosphinmethylen in 500 ml THF versetzt.

Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und wie üblich aufgearbeitet. Das erhaltene Methylen-Derivat wird ungereinigt weiterverarbeitet.

### B) 6-[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-phenyl]-1,1-dichlor-spiro[3.3]heptanon

Ein Gemisch aus 0,25 mol 1A, 23,0 g Zink-Kupfer (3% Kupfer) und 800 ml Diethylether wird innerhalb 15 Minuten mit 0,25 mol Trichloracetylchlorid versetzt und anschließend 8 Stunden unter Rückfluß gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man das Produkt, welches ungereinigt weiterverarbeitet wird.

### C) 3-[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-phenyl]-spiro[3.3]heptan-2-on

Ein Gemisch aus 0,144 mol 1B, 0,53 mol Zink-Pulver und 880 ml Eisessig wird 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man das Produkt, welches ungereinigt weiterverarbeitet wird.

### D)

Ein Gemisch aus 1,5 mol Dibromdifluormethan, 100 ml Tetraglyme wird bei 0°C mit einem Gemisch aus 0,3 mol Hexamethyltriaminophosphin und 50 ml Tetraglyme versetzt. Anschließend werden 0,075 und 1C hinzugegeben und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation aus 100 ml Ethanol/Ethylacetat erhält man das reine Produkt.

Analog werden hergestellt

2-[4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-phenyl]-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan, K 71 N(66 1),  $\Delta n = 0,116$ ,  $\Delta \epsilon = 3,88$

### 60 2-[4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-phenyl]-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan

2-[4-(trans-4-Butylcyclohexyl)-phenyl]-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan

2-[4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-phenyl]-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan

2-[4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-phenyl]-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan

2-[4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-2,3-difluorphenyl]-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan

2-[4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2,3-difluorphenyl]-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan

2-[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2,3-difluorphenyl]-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan

2-[4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-2,3-difluorphenyl]-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan

2-[4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-2,3-difluorphenyl]-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan

# DE 42 35 975 A1

2-[4-[trans-4-Ethylcyclohexyl]-2,6-difluorphenyl]-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan  
 2-[4-[trans-4-Propylcyclohexyl]-2,6-difluorphenyl]-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan  
 2-[4-[trans-4-Pentylcyclohexyl]-2,6-difluorphenyl]-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan  
 2-[4-[trans-4-Hexylcyclohexyl]-2,6-difluorphenyl]-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan  
 2-[4-[trans-4-Heptylcyclohexyl]-2,6-difluorphenyl]-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan  
 2-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan  
 2-(trans-4-Propylcyclohexyl)-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan, K 58 Sb 151 N 157.4 I,  $\Delta\epsilon = 2.6$ ,  $\Delta n = 0.073$   
 2-(trans-4-Butylcyclohexyl)-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan  
 2-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan  
 2-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan  
 2-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan  
 2-(trans-4-Octylcyclohexyl)-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan  
 2-[trans,trans-4-(4-Ethylcyclohexyl)-cyclohexyl]-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan  
 2-[trans,trans-4-(4-Propylcyclohexyl)-cyclohexyl]-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan  
 2-[trans,trans-4-(4-Butylcyclohexyl)-cyclohexyl]-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan  
 2-[trans,trans-4-(4-Pentylcyclohexyl)-cyclohexyl]-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan  
 2-[trans,trans-4-(4-Hexylcyclohexyl)-cyclohexyl]-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan  
 2-[trans,trans-4-(4-Heptylcyclohexyl)-cyclohexyl]-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan  
 2-[4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-2-fluorophenyl]-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan  
 2-[4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-fluorophenyl]-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan  
 2-[4-(trans-4-Butylcyclohexyl)-2-fluorophenyl]-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan  
 2-[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-fluorophenyl]-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan  
 2-[4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-2-fluorophenyl]-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan  
 2-[4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-2-fluorophenyl]-6-(difluormethylen)-spiro[3.3]heptan  
 25

## Beispiel 2

### Herstellung von 7-Pentyl-2-(difluormethylen)-spiro[3.5]nonan

#### 2A) 7-Pentyl-1,1-dichlor-spiro[3.5]nonan-2-on

0,1 mol 4-Pentyl-1-methylencyclohexan (hergestellt aus 4-Pentylcyclohexanon und Triphenylmethylenphosphin analog Beispiel 1A) wird analog Beispiel 1B mit 0,1 mol Trichloracetylchlorid in Gegenwart von 10 g Zink-Kupfer und 300 ml Diethylether umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung wird das Produkt ungereinigt weiterverarbeitet.

30

35

#### 2B) 7-Pentyl-spiro[3.5]nonan-2-on

0,075 mol 2A werden mit 0,025 ml Zink-Pulver gemäß Beispiel 1C behandelt. Das so erhaltene Produkt wird ungereinigt weiterverarbeitet.

40

#### 2C)

7-Pentyl-2-(difluormethylen)-spiro[3.5]nonan 0,05 mol 2B werden mit 0,1 mol Dibromdifluormethan gemäß Beispiel 1D umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man das reine Produkt.

45

Analog werden hergestellt

7-Ethyl-2-(difluormethylen)-spiro[3.5]nonan  
 7-Propyl-2-(difluormethylen)-spiro[3.5]nonan  
 7-Butyl-2-(difluormethylen)-spiro[3.5]nonan  
 7-Heptyl-2-(difluormethylen)-spiro[3.5]nonan  
 7-Hexyl-2-(difluormethylen)-spiro[3.5]nonan  
 7-Octyl-2-(difluormethylen)-spiro[3.5]nonan  
 7-(4-trans-4-Ethylcyclohexyl)-2-(difluormethylen)-spiro[3.5]nonan  
 7-(4-trans-4-Propylcyclohexyl)-2-(difluormethylen)-spiro[3.5]nonan, K 22 I  
 7-(4-trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-(difluormethylen)-spiro[3.5]nonan  
 55

50

55

## Beispiel 3

### 6-[4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-phenyl]-2-methylen-spiro[3.3]heptan

0,1 mol 1C wird gemäß Beispiel 1A mit Triphenylmethylenphosphin umgesetzt.

60

Analog werden hergestellt

6-[4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-phenyl]-2-methylen-spiro[3.3]heptan  
 6-[4-(trans-4-Butylcyclohexyl)-phenyl]-2-methylen-spiro[3.3]heptan  
 6-[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-phenyl]-2-methylen-spiro[3.3]heptan  
 6-[4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-phenyl]-2-methylen-spiro[3.3]heptan  
 6-[4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-phenyl]-2-methylen-spiro[3.3]heptan  
 6-[trans,trans-4-(Ethylencyclohexyl)-cyclohexyl]-2-methylen-spiro[3.3]heptan  
 65

65

- 6-[trans, trans-4-(Propylencyclohexyl)-cyclohexyl]-2-methylen-spiro[3.3]heptan  
 6-[trans,trans-4-(Butylenecyclohexyl)-cyclohexyl]-2-methylen-spiro[3.3]heptan  
 6-[trans,trans-4-(Pentylencyclohexyl)-cyclohexyl]-2-methylen-spiro[3.3]heptan  
 6-[trans,trans-4-(Hexylenecyclohexyl)-cyclohexyl]-2-methylen-spiro[3.3]heptan  
 5 6-[trans,trans-4-(Heptylenecyclohexyl)-cyclohexyl]-2-methylen-spiro[3.3]heptan  
 6-(3,4,5-Trifluorphenyl)-2-methylen-spiro[3.3]heptan  
 6-(3,4,5-Trifluorphenyl)-2-ethyliden-spiro[3.3]heptan  
 6-(3,4,5-Trifluorphenyl)-2-propyliden-spiro[3.3]heptan  
 6-(3,4,5-Trifluorphenyl)-2-butyliden-spiro[3.3]heptan  
 10 6-(3,4,5-Trifluorphenyl)-2-pentyliden-spiro[3.3]heptan  
 6-(3,4,5-Trifluorphenyl)-2-hexyliden-spiro[3.3]heptan  
 6-(3,4,5-Trifluorphenyl)-2-heptyliden-spiro[3.3]heptan  
 6-(3,4,5-Trifluorphenyl)-2-octyliden-spiro[3.3]heptan  
 6-(3,4-Difluorphenyl)-2-methylen-spiro[3.3]heptan  
 15 6-(3,4-Difluorphenyl)-2-ethyliden-spiro[3.3]heptan  
 6-(3,4-Difluorphenyl)-2-propyliden-spiro[3.3]heptan  
 6-(3,4-Difluorphenyl)-2-butyliden-spiro[3.3]heptan  
 6-(3,4-Difluorphenyl)-2-pentyliden-spiro[3.3]heptan  
 6-(3,4-Difluorphenyl)-2-hexyliden-spiro[3.3]heptan  
 20 6-(3,4-Difluorphenyl)-2-heptyliden-spiro[3.3]heptan  
 6-(3,4-Difluorphenyl)-2-octyliden-spiro[3.3]heptan  
 6-[trans-4-(3,4-Difluorphenyl)-cyclohexyl]-2-methylen-spiro[3.3]heptan  
 6-[trans-4-(3,4-Difluorphenyl)-cyclohexyl]-2-ethyliden-spiro[3.3]heptan  
 6-[trans-4-(3,4-Difluorphenyl)-cyclohexyl]-2-propyliden-spiro[3.3]heptan  
 25 6-[trans-4-(3,4-Difluorphenyl)-cyclohexyl]-2-butyliden-spiro[3.3]heptan  
 6-[trans-4-(3,4-Difluorphenyl)-cyclohexyl]-2-pentyliden-spiro[3.3]heptan  
 6-[trans-4-(3,4-Difluorphenyl)-cyclohexyl]-2-hexyliden-spiro[3.3]heptan  
 6-[trans-4-(3,4-Difluorphenyl)-cyclohexyl]-2-heptyliden-spiro[3.3]heptan  
 6-[trans-4-(3,4-Difluorphenyl)-cyclohexyl]-2-octyliden-spiro[3.3]heptan  
 30 6-[trans-4-(3,4,5-Trifluorphenyl)-cyclohexyl]-2-methylen-spiro[3.3]heptan  
 6-[trans-4-(3,4,5-Trifluorphenyl)-cyclohexyl]-2-ethyliden-spiro[3.3]heptan  
 6-[trans-4-(3,4,5-Trifluorphenyl)-cyclohexyl]-2-propyliden-spiro[3.3]heptan  
 6-[trans-4-(3,4,5-Trifluorphenyl)-cyclohexyl]-2-butyliden-spiro[3.3]heptan  
 6-[trans-4-(3,4,5-Trifluorphenyl)-cyclohexyl]-2-pentyliden-spiro[3.3]heptan  
 35 6-[trans-4-(3,4,5-Trifluorphenyl)-cyclohexyl]-2-hexyliden-spiro[3.3]heptan  
 6-[trans-4-(3,4,5-Trifluorphenyl)-cyclohexyl]-2-heptyliden-spiro[3.3]heptan  
 6-[trans-4-(3,4,5-Trifluorphenyl)-cyclohexyl]-2-octylidenspiro[3.3]heptan

## Beispiel 4

40 Herstellung von 11-Pentyl-2-(difluormethylen)-trispiro[3.1.1.5.1.]pentadecan

Diese Verbindung wird gemäß folgendem Schema aus 0,1 mol 2B hergestellt

45

50

55

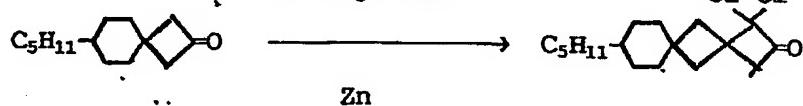
60

65

DE 42 35 975 A1

1)  $\text{CH}_2=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

2)  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{COCl}$

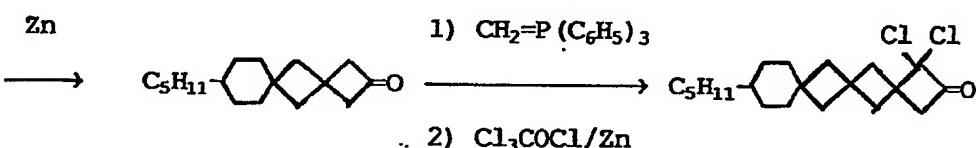


5

2B

4A

10

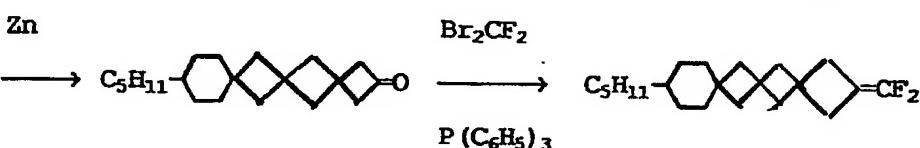


15

4B

4C

20



25

4B

4C

30

Analog werden hergestellt  
 11-Ethyl-2-(difluormethylen)-trispiro[3.1.1.5.1.1]pentadecan  
 11-Propyl-2-(difluormethylen)-trispiro[3.1.1.5.1.1]pentadecan  
 11-Butyl-2-(difluormethylen)-trispiro[3.1.1.5.1.1]pentadecan  
 11-Hexyl-2-(difluormethylen)-trispiro[3.1.1.5.1.1]pentadecan  
 11-Heptyl-2-(difluormethylen)-trispiro[3.1.1.5.1.1]pentadecan

35

Beispiel 5

Herstellung von 11-Pentyl-2-methylen-trispiro[3.1.5.1.1]pentadecan

0,01 mol 3D werden mit 0,01 mol Triphenylmethylenphosphin gemäß Beispiel 1A umgesetzt.  
 Analog werden hergestellt

40

11-Ethyl-2-methylen-trispiro[3.1.1.5.1.1]pentadecan  
 11-Propyl-2-methylen-trispiro[3.1.1.5.1.1]pentadecan  
 11-Butyl-2-methylen-trispiro[3.1.1.5.1.1]pentadecan  
 11-Hexyl-2-methylen-trispiro[3.1.1.5.1.1]pentadecan  
 11-Heptyl-2-methylen-trispiro[3.1.1.5.1.1]pentadecan

45

Beispiel 6

Herstellung von 7-(3,4,5-Trifluorphenyl)-2-methylen-spiro[3,5]nonan

50

6A) 4-(4-Methylencyclohexyl)-1,2,6-trifluorbenzol

0,1 mol 4-(4-Oxocyclohexyl)-1,2,6-trifluorbenzol (hergestellt durch Addition von 3,4,5-Trifluorphenylmagnesiumbromid am Cyclohexandion-monoethylen-Ketal, Hydrierung und Ketalspaltung) wird gemäß Beispiel 1A mit Triphenylmethylenphosphin umgesetzt. Das so erhaltene Produkt wird ohne Aufreinigung weiterverarbeitet.

55

6B) 7-(3,4,5-Trifluorphenyl)-1,1-dichlor-spiro[3,5]nonan-2-on

60

0,05 mol 5A werden mit Trichloracetylchlorid gemäß Beispiel 1B umgesetzt. Das so erhaltene Produkt wird ohne Aufreinigung weiterverarbeitet.

6C) 7-(3,4,5-Trifluorphenyl)-spiro[3,5]nonan-2-on

65

0,03 mol 5B werden mit Zink gemäß Beispiel 1C umgesetzt. Das so erhaltene Produkt wird ohne Aufreinigung weiterverarbeitet.

## 6D) 7-(3,4,5-Trifluorophenyl)-2-methylen-spiro[3,5]heptan

0,01 mol 5C werden mit 0,01 mol Triphenylmethylenphosphin gemäß Beispiel 1A umgesetzt. Man erhält das Produkt nach üblicher Aufarbeitung.

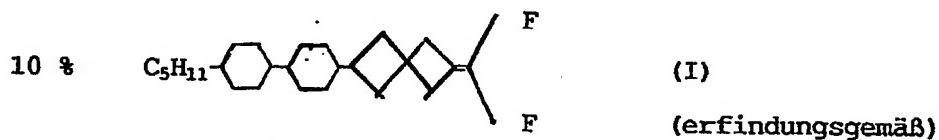
- 5      Analog werden hergestellt  
 7-(3,5-Difluor-4-trifluormethoxyphenyl)-2-methylen-spiro[3,5]heptan  
 7-(3,4-Difluorphenyl)-2-methylen-spiro[3,5]heptan  
 7-(3,5-Difluor-4-difluormethoxyphenyl)-2-methylen-spiro[3,5]heptan  
 7-(3,4,5-Trifluorophenyl)-2-propyliden-spiro[3,5]heptan  
 10     7-(3,4,5-Trifluorophenyl)-2-butyliden-spiro[3,5]heptan  
 7-(3,4,5-Trifluorophenyl)-2-pentyliden-spiro[3,5]heptan  
 7-(3,4,5-Trifluorophenyl)-2-hexyliden-spiro[3,5]heptan  
 7-(3,4,5-Trifluorophenyl)-2-heptyliden-spiro[3,5]heptan  
 7-(3,4,5-Trifluorophenyl)-2-octyliden-spiro[3,5]heptan  
 15     7-(3,4,5-Trifluorophenyl)-2-ethyliden-spiro[3,5]heptan  
 7-(3,4-Difluorphenyl)-2-ethyliden-spiro[3,5]heptan  
 7-(3,4-Difluorphenyl)-2-propyliden-spiro[3,5]heptan  
 7-(3,4-Difluorphenyl)-2-butyliden-spiro[3,5]heptan  
 7-(3,4-Difluorphenyl)-2-pentyliden-spiro[3,5]heptan  
 20     7-(3,4-Difluorphenyl)-2-hexyliden-spiro[3,5]heptan  
 7-(3,4-Difluorphenyl)-2-heptyliden-spiro[3,5]heptan  
 7-(3,4-Difluorphenyl)-2-octyliden-spiro[3,5]heptan

## Beispiel 7

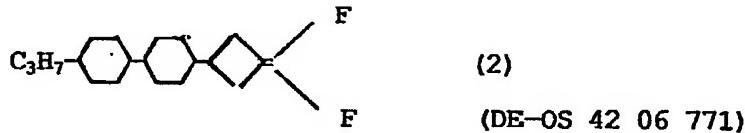
- 25     Zu einer Basismischung (B) bestehend aus

30	10,0 %	<chem>C5H11-C(=O)c1ccc(cc1)Oc2ccc(F)cc2</chem>
35	8,0 %	<chem>C6H13-C(=O)c1ccc(cc1)Oc2ccc(F)cc2</chem>
40	6,0 %	<chem>C7H15-C(=O)c1ccc(cc1)Oc2ccc(F)cc2</chem>
45	8,0 %	<chem>C2H5-C(=O)c1ccc(cc1)Oc2ccc(F)cc2OC(F)(F)F</chem>
50	12,0 %	<chem>C3H7-C(=O)c1ccc(cc1)Oc2ccc(F)cc2OC(F)(F)F</chem>
55	9,0 %	<chem>C4H9-C(=O)c1ccc(cc1)Oc2ccc(F)cc2OC(F)(F)F</chem>
60	9,0 %	<chem>C5H11-C(=O)c1ccc(cc1)Oc2ccc(F)cc2OC(F)(F)F</chem>
65	12,0 %	<chem>C3H7-C(=O)c1ccc(cc1)Oc2ccc(F)cc2OC(F)(F)F</chem>
	10,0 %	<chem>C5H11-C(=O)c1ccc(cc1)Oc2ccc(F)cc2OC(F)(F)F</chem>
	5,0 %	<chem>C3H7-C(=O)c1ccc(cc1)CH2CH2Oc2ccc(F)cc2OC(F)(F)F</chem>
	5,0 %	<chem>C5H11-C(=O)c1ccc(cc1)CH2CH2Oc2ccc(F)cc2OC(F)(F)F</chem>
	2,0 %	<chem>C3H7-C(=O)c1ccc(cc1)Oc2ccc(F)cc2Oc3ccc(C3H7)cc3</chem>
	2,0 %	<chem>C5H11-C(=O)c1ccc(cc1)Oc2ccc(F)cc2Oc3ccc(C3H7)cc3</chem>
	2,0 %	<chem>C5H11-C(=O)c1ccc(cc1)Oc2ccc(F)cc2Oc3ccc(C5H11)cc3</chem>

werden jeweils



5



10

15

gegeben.

Die physikalischen Daten der so erhaltenen Mischungen können Tabelle I entnommen werden:

20

Tabelle I

Klärpunkt (°C)	Δε	Δn	Viskosität
B            91	5,20	0,094	15,0
B + (1)    96,7	5,05	0,093	15,2
B + (2)    90,2	5,10	0,092	14,5

25

30

35

Die erfindungsgemäße Verbindung erzielt einen wesentlich höheren Klärpunkt, wohingegen die anderen, anwendungstechnisch relevanten Eigenschaften nahezu unverändert bleiben.

## Patentansprüche

40

## 1. Methylenspiroalkan-Derivate der Formel I,



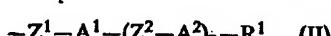
45

worin

X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander H, F, Cl, CF<sub>3</sub> oder Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen,  
W CH<sub>2</sub> oder CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>,MG eine mesogene Gruppe, und  
m 1, 2 oder 3  
bedeuten.

50

2. Derivate nach Anspruch 1, worin MG einen Rest der Formel II bedeutet,



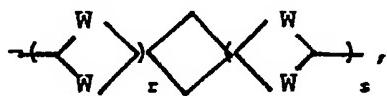
55

worin

A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch 1 bis 2 Fluoratome substituiertes 1,4-Phenylen, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, oder unsubstituiertes oder durch eine Cyanogruppe substituiertes 1,4-Cyclohexylen worin auch eine oder zwei CH<sub>2</sub>-Gruppen durch O oder S ersetzt sein können, Thiadiazol-2,5-diyl, 1,4-Bicyclo[2,2,2]-octylen, oder einen Rest der Formel

60

65



5

worin

r und s jeweils 0, 1, 2 oder 3 bedeuten,

Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander —CO—O—, —O—CO—, CH<sub>2</sub>O—, —OCH<sub>2</sub>—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—,

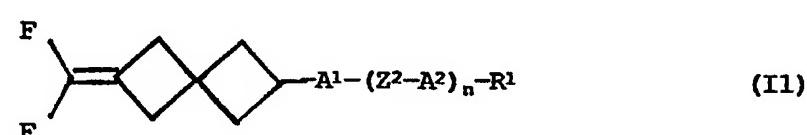
—C≡C— oder eine Einfachbindung,

R<sup>1</sup> eine Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl oder Alkenyloxygruppe mit 1 bis 16 C-Atomen und n 0, 1, oder 4 bedeuten.

3. Derivate nach Anspruch 1 oder 2, worin W CH<sub>2</sub> ist.

4. Derivate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> gleich sind und H oder F bedeuten.

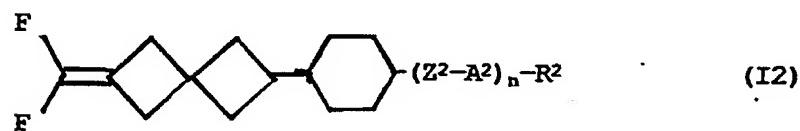
5. Derivate nach Anspruch 4 der Formel II,



20

worin A<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung besitzen.

6. Derivate nach Anspruch 5 der Formel I2,



25

worin R<sup>2</sup>, Z<sup>2</sup>, A<sup>2</sup> und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen.

7. Flüssigkristallines Medium enthaltend mindestens zwei flüssigkristalline Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Verbindung enthält, welche ein Strukturelement der Formel III aufweist



30

worin X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, W und m die angegebene Bedeutung besitzen.

8. Flüssigkristallines Medium nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Verbindung der Formel I enthält.

9. Elektrooptische Anzeige enthaltend flüssigkristallines Medium nach Anspruch 7 oder 8.

50

55

60

65